

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-178919

(43)Date of publication of application : 11.07.1997

(51)Int.Cl.

G02B 5/08

C04B 41/89

(21)Application number : 08-229157

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 30.08.1996

(72)Inventor : TOYODA SEIJI  
KUROMITSU YOSHIO  
SUGAMURA KUNIO  
NAKABAYASHI AKIRA

(30)Priority

Priority number : 07277297

Priority date : 25.10.1995

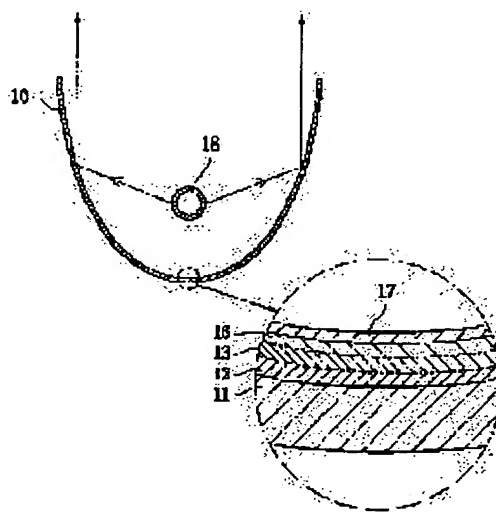
Priority country : JP

## (54) REFLECTING MIRROR AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a reflecting mirror having high reflectance and high heat resistance and excellent in adhesion of the thin Au film and heat radiating property.

SOLUTION: This reflecting mirror 10 has a substrate 11 made of an AlN sintered compact, a layer 13 contg. glass in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disposed on the substrate 11 with an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer 12 in-between, a principal glass layer 16 disposed on the layer 13 and a thin Au film 17 formed on the layer 16 by applying and firing paste contg. an org. Au compd. The Au film 17 consists of 0.1-20wt.% one or more kinds of oxides selected from among SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, an alkali metal oxide represented by M<sub>2</sub>O (M is Li, Na or K) and an alkaline earth metal oxide represented by M'O (M' is Mg, Ca or Ba) and the balance Au.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-178919

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/08			G 0 2 B 5/08	A
				C
C 0 4 B 41/89			C 0 4 B 41/89	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-229157	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)8月30日	(72) 発明者	豊田 誠司 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-277297	(72) 発明者	黒光 祥郎 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
(32) 優先日	平7(1995)10月25日	(72) 発明者	菅村 邦夫 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 須田 正義

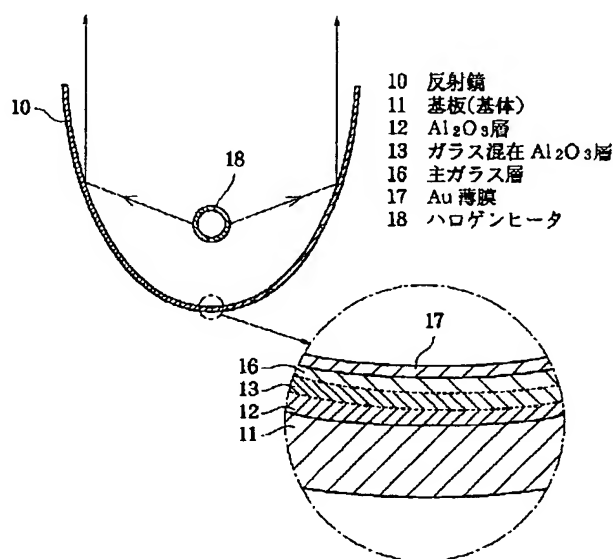
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 反射鏡及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 高い反射率特性と高い耐熱性を有し、Au薄膜の密着性と放熱性に優れる。

【解決手段】 反射鏡10は、窒化アルミニウム焼結体からなる基体11と、この基体11上に $Al_2O_3$ 層12を介して設けられ $Al_2O_3$ にガラスが混在したガラス混在 $Al_2O_3$ 層13と、このガラス混在 $Al_2O_3$ 層13上に設けられた主ガラス層16と、この主ガラス層16上にAu有機化合物を含むペーストを塗布し焼成して形成されたAu薄膜17とを備える。このAu薄膜17は $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $PbO$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $M_2O$ で表されるアルカリ金属酸化物（但し、MはLi、Na又はKである。）及び $M'O$ で表されるアルカリ土類金属酸化物（但し、 $M'$ はMg、Ca又はBaである。）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物を0.1～20重量%含み、残部がAuにより構成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化アルミニウム焼結体からなる基体(1)と、前記基体(11)上に $Al_2O_3$ 層(12)を介して又は $Al_2O_3$ 層(12)を介さずに設けられ $Al_2O_3$ にガラスが混在したガラス混在 $Al_2O_3$ 層(13)と、前記ガラス混在 $Al_2O_3$ 層(13)上に設けられた主ガラス層(16)と、前記主ガラス層(16)上にAu有機化合物を含むペーストを塗布し焼成して形成されたAu薄膜(17)とを備えた反射鏡であって、

前記Au薄膜(17)が $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $PbO$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $M_2O$ で表されるアルカリ金属酸化物（但し、MはLi、Na又はKである。）及びM' Oで表されるアルカリ土類金属酸化物（但し、M' はMg、Ca又はBaである。）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物を0.1～20重量%含み、残部がAuにより構成されたことを特徴とする反射鏡。

【請求項2】  $Al_2O_3$ 層(12)が0～9.99 $\mu m$ の厚さに形成され、ガラス混在 $Al_2O_3$ 層(13)が0.01～10 $\mu m$ の厚さに形成され、主ガラス層(16)が0.1～100 $\mu m$ の厚さに形成され、Au薄膜(17)が0.01～10 $\mu m$ の厚さに形成された請求項1記載の反射鏡。

【請求項3】 窒化アルミニウム焼結体からなる基体(1)と、前記基体(11)上に $Al_2O_3$ 層(12)を介して又は $Al_2O_3$ 層(12)を介さずに設けられ $Al_2O_3$ にガラスが混在したガラス混在 $Al_2O_3$ 層(13)と、前記ガラス混在 $Al_2O_3$ 層(13)上に設けられ $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 及びZrO<sub>2</sub>粒子よりなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物粒子がガラスに分散した酸化物粒子分散ガラス層(14)と、前記酸化物粒子分散ガラス層(14)上に設けられ前記酸化物粒子が含まれない主ガラス層(16)と、前記主ガラス層(16)上にAu有機化合物を含むペーストを塗布し焼成して形成されたAu薄膜(17)とを備えた反射鏡であって、

前記Au薄膜(17)が $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $PbO$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $M_2O$ で表されるアルカリ金属酸化物（但し、MはLi、Na又はKである。）及びM' Oで表されるアルカリ土類金属酸化物（但し、M' はMg、Ca又はBaである。）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物を0.1～20重量%含み、残部がAuにより構成されたことを特徴とする反射鏡。

【請求項4】  $Al_2O_3$ 層(12)が0～9.99 $\mu m$ の厚さに形成され、ガラス混在 $Al_2O_3$ 層(13)が0.01～10 $\mu m$ の厚さに形成され、酸化物粒子分散ガラス層(14)が0.1～10 $\mu m$ の厚さに形成され、主ガラス層(16)が0.1～100 $\mu m$ の厚さに形成され、Au薄膜(17)が0.01～10 $\mu m$ の厚さに形成された請求項3記載の反射鏡。

【請求項5】 窒化アルミニウム焼結体(11)を酸化して前記焼結体(11)上に $Al_2O_3$ 層を形成し、

前記 $Al_2O_3$ 層の微細孔に軟化したガラスを侵入させて

前記焼結体(11)上に $Al_2O_3$ 層(12)、ガラス混在 $Al_2O_3$ 層(13)及び主ガラス層(16)の3層構造を形成し、前記主ガラス層(16)上にAu有機化合物を含むペーストを塗布し焼成してAu薄膜(17)を形成する反射鏡の製造方法であって、

前記Au薄膜(17)が $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $PbO$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $M_2O$ で表されるアルカリ金属酸化物（但し、MはLi、Na又はKである。）及びM' Oで表されるアルカリ土類金属酸化物（但し、M' はMg、Ca又はBaである。）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物を0.1～20重量%含み、残部がAuにより構成されたことを特徴とする反射鏡の製造方法。

【請求項6】 窒化アルミニウム焼結体(11)を酸化して前記焼結体(11)上に $Al_2O_3$ 層を形成し、

前記 $Al_2O_3$ 層の微細孔に軟化したガラスを侵入させて前記 $Al_2O_3$ 層を前記焼結体(11)側から順に $Al_2O_3$ 層(12)及びガラス混在 $Al_2O_3$ 層(13)にし、

前記ガラス混在 $Al_2O_3$ 層(13)上に $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 及びZrO<sub>2</sub>粒子よりなる群より選ばれた1種又は2種

以上の酸化物粒子が分散したガラス層(14)を形成し、前記酸化物粒子分散ガラス層(14)上に前記酸化物粒子が分散しない主ガラス層(16)を形成し、

前記主ガラス層(16)上にAu有機化合物を含むペーストを塗布し焼成してAu薄膜(17)を形成する反射鏡の製造方法であって、

前記Au薄膜(17)が $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $PbO$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $M_2O$ で表されるアルカリ金属酸化物（但し、MはLi、Na又はKである。）及びM' Oで表されるアルカリ土類金属酸化物（但し、M' はMg、Ca又はBaである。）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物を0.1～20重量%含み、残部がAuにより構成されたことを特徴とする反射鏡の製造方法。

【請求項7】 窒化アルミニウム焼結体(11)を酸化して前記焼結体(11)上に $Al_2O_3$ 層を形成し、

前記 $Al_2O_3$ 層上に $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 及びZrO<sub>2</sub>粒子よりなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物粒子と $SiO_2$ 粒子が溶剤に分散した懸濁液を塗布し乾燥した後焼成して酸化物粒子と $SiO_2$ 粒子の複合もしくは混合層を形成し、

前記複合もしくは混合層上にガラス粒子が溶剤に分散した懸濁液を塗布し乾燥してガラス粒子層を形成し、

前記ガラス粒子層が軟化する温度で熱処理して前記ガラス粒子層の軟化したガラスが前記複合もしくは混合層の $SiO_2$ 粒子を溶解し更に前記 $Al_2O_3$ 層中に侵入して前記焼結体(11)上に $Al_2O_3$ 層(12)とガラス混在 $Al_2O_3$ 層(13)と酸化物粒子分散ガラス層(14)と主ガラス層(16)の4層構造を形成し、

前記主ガラス層(16)上にAu有機化合物を含むペーストを塗布し焼成してAu薄膜(17)を形成する反射鏡の製造方法であって、

## 3

前記Au薄膜(17)がSiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、M<sub>2</sub>Oで表されるアルカリ金属酸化物(但し、MはLi、Na又はKである。)及びM' Oで表されるアルカリ土類金属酸化物(但し、M' はMg、Ca又はBaである。)からなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物を0.1~20重量%含み、残部がAuにより構成されたことを特徴とする反射鏡の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は赤外線反射に適する反射鏡に関する。更に詳しくはハロゲンヒータのような赤外線ヒータから放射された赤外線を反射するに適した反射鏡及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、太陽エネルギー吸収装置に用いられる反射鏡として、アルミニウム、鋼板、ステンレスなどの金属、合金又はプラスチックなどの適宜な材料で形成された基板上にアルミニウム、銀などからなる金属反射膜が被着され、この金属反射膜の表面にSiO<sub>2</sub>のようなガラス質膜からなる透明性無機質保護膜が形成された反射鏡が開示されている(特開昭57-4003)。この反射鏡によれば、紫外域から可視域及び赤外域まで広い範囲で高い反射率を有し、反射膜が透明性無機質保護膜で保護されているため、反射面が平滑で汚損しにくく、反射率が低下することがない。またこの保護膜により耐酸性、耐アルカリ性、耐塩性に優れ、長期にわたり、反射特性を維持できる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記反射鏡には、反射鏡が赤外線ヒータの放射熱のように1000℃以上の高温の熱線を受けてこれを反射すると、基板が金属の場合には金属粒子が粒成長を起こし、また基板がプラスチックの場合には熱変形を生じ、これにより金属反射膜が剥離して、それぞれ反射率を低下させる不具合があった。本発明の目的は、高い反射率特性と高い耐熱性を有する反射鏡及びその製造方法を提供することにある。本発明の別の目的は、Au薄膜の密着性に優れた反射鏡及びその製造方法を提供することにある。本発明の更に別の目的は、放熱性に優れた反射鏡及びその製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、図1の拡大図に示すように窒化アルミニウム焼結体からなる基体11と、この基体11上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12を介して設けられAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にガラスが混在したガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13と、このガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13上に設けられた主ガラス層16と、この主ガラス層16上にAu有機化合物を含むペーストを塗布し焼成して形成されたAu薄膜17とを備えた反射鏡10である。このAu薄膜17はSiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

## 4

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、M<sub>2</sub>Oで表されるアルカリ金属酸化物(但し、MはLi、Na又はKである。)及びM' Oで表されるアルカリ土類金属酸化物(但し、M' はMg、Ca又はBaである。)からなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物を0.1~20重量%含み、残部がAuにより構成される。図示しないが、この反射鏡10の別の構成は、窒化アルミニウム焼結体からなる基体上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にガラスが混在したガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が直接形成されたものである。

【0005】反射鏡10において、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12は焼結体である基体11との界面で焼結体との整合性が高く、基体11と強固に接合される。このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12は基体11に対するガラスのバリア層として機能し、基体11界面での気泡の発生を防止する。また熱酸化により形成されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が多孔質であることから、次の特長がある。即ち、熱膨張係数が7~8×10<sup>-6</sup>/℃のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対して窒化アルミニウムの熱膨張係数は約4×10<sup>-6</sup>/℃と小さいため、多孔質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層にガラスが侵入して形成されたガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13は、ガラスの熱膨張係数がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱膨張係数より小さい場合はその熱膨張係数が窒化アルミニウムに近づき、層形成時の熱処理過程で発生する熱応力を十分に緩和でき、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13にクラックが生じることがない。Au薄膜17中の酸化物の含有量が0.1重量%未満では主ガラス層16のガラス成分との結合性に劣り、20重量%を越えるとAuの含有量が相対的に低下し反射率が低下するようになる。Au薄膜17中の上記酸化物の好ましい含有割合は0.5~10重量%である。

【0006】請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12が0~9.99μmの厚さに形成され、ガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13が0.01~10μmの厚さに形成され、主ガラス層16が0.1~100μmの厚さに形成され、Au薄膜17が0.01~10μmの厚さに形成されたことを特徴とする。特に主ガラス層16は2μm~40μmの厚さに形成されることが好ましい。主ガラス層16の厚さは0.1μm未満では基体の表面平滑性が十分でなく、結果として高い反射率を得ることが困難になり、100μmを越えると基体全体の熱伝導性を極端に低下させる不具合がある。またAu薄膜17の厚さは反射鏡の用途に応じて0.2μm~4μmの厚さに形成されることが好ましい。Au薄膜13は0.01μm未満の厚さに作ることは至難であり、厚さが10μmを越えると経済的でない。

【0007】請求項3に係る発明は、図3の拡大図に示すように窒化アルミニウム焼結体からなる基体11と、この基体11上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12を介して設けられAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にガラスが混在したガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13と、このガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13上に設けられAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>粒子よりなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物粒子がガラスに分散した酸化物粒子

## 5

分散ガラス層14と、この酸化物粒子分散ガラス層14上に設けられ上記酸化物粒子が含まれない主ガラス層16と、この主ガラス層16上にAu有機化合物を含むペーストを塗布し焼成して形成されたAu薄膜17とを備えた反射鏡20である。このAu薄膜17はSiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、M<sub>2</sub>Oで表されるアルカリ金属酸化物（但し、MはLi、Na又はKである。）及びM' Oで表されるアルカリ土類金属酸化物（但し、M'はMg、Ca又はBaである。）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物を0.1～20重量%含み、残部がAuにより構成される。図示しないが、この反射鏡20の別の構成は、別構成の反射鏡10と同様にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12がないものである。

【0008】反射鏡20においては、酸化物粒子分散ガラス層14はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>等のガラスよりも熱伝導性のよい粒子がガラス層中に分散するため、この層14の熱伝導度が高くなり、反射鏡20の放熱特性をより向上させる。また酸化物粒子分散ガラス層14の形成は、ガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の表面平滑性を良好にする。このことは比較的表面粗さが大きい窒化アルミニウム焼結体でも基体表面粗さを小さくして基体表面平滑度を向上させることが可能であることを意味する。平滑化した主ガラス層上に形成されたAu薄膜17の表面は歪みのない鏡面となる。また主ガラス層16の上にAu有機化合物ペーストを塗布して乾燥した後、焼成すると、このペースト中のPb、Bi、Siが酸化物となり、これらが主ガラス層16のガラス成分と化学的に結合する。これにより主ガラス層16の表面に高い密着力で緻密で連続したAu薄膜17が形成される。Au薄膜17中の酸化物の含有量が0.1重量%未満では主ガラス層16のガラス成分との結合力に劣り、20重量%を越えるとAuの含有量が相対的に低下し反射率が低下するようになる。Au薄膜17中の上記酸化物の好ましい含有割合は0.5～10重量%である。

【0009】請求項4に係る発明は、請求項3に係る発明であって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12が0～9.99μmの厚さに形成され、ガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13が0.01～10μmの厚さに形成され、酸化物粒子分散ガラス層14が0.1～10μmの厚さに形成され、主ガラス層16が0.1～100μmの厚さに形成され、Au薄膜17が0.01～10μmの厚さに形成されたことを特徴とする。

【0010】請求項5に係る発明は、窒化アルミニウム焼結体11を酸化してこの焼結体11上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成し、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の微細孔に軟化したガラスを侵入させて上記焼結体11上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12、ガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13及び主ガラス層16の3層構造を形成した後、この主ガラス層16上にAu有機化合物を含むペーストを塗布し焼成してAu薄膜17を形成する反射鏡10の製造方法である。

## 6

【0011】請求項6に係る発明は、窒化アルミニウム焼結体11を酸化してこの焼結体11上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成し、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の微細孔に軟化したガラスを侵入させて上記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を焼結体11側から順にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12及びガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13にし、このガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>粒子よりなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物粒子が分散したガラス層14を形成し、この酸化物粒子分散ガラス層14上に上記酸化物粒子が分散しない主ガラス層16を形成した後、この主ガラス層16上にAu有機化合物を含むペーストを塗布し焼成してAu薄膜17を形成する反射鏡20の製造方法である。この反射鏡20を上記方法で製造するときにおいて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>粒子は、最終のガラス焼成時にその軟化したガラスが多孔質Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を通過しにくくし、結果としてガラスを窒化アルミニウム焼結体に到達しにくくする働きもある。

【0012】請求項7に係る発明は、窒化アルミニウム焼結体11を酸化してこの焼結体11上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成し、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>粒子よりなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物粒子とSiO<sub>2</sub>粒子が溶剤に分散した懸濁液を塗布し乾燥した後焼成して酸化物粒子とSiO<sub>2</sub>粒子の複合もしくは混合層を形成し、この複合もしくは混合層上にガラス粒子が溶剤に分散した懸濁液を塗布し乾燥してガラス粒子層を形成し、このガラス粒子層が軟化する温度で熱処理して上記ガラス粒子層の軟化したガラスが上記複合もしくは混合層のSiO<sub>2</sub>粒子を溶解し更に上記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層中に侵入して上記焼結体11上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12とガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13と酸化物粒子分散ガラス層14と主ガラス層16の4層構造を形成した後、この主ガラス層16上にAu有機化合物を含むペーストを塗布し焼成してAu薄膜17を形成する反射鏡20の製造方法である。

【0013】請求項5ないし7のいずれかに係る発明において、Au薄膜17はSiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、M<sub>2</sub>Oで表されるアルカリ金属酸化物（但し、MはLi、Na又はKである。）及びM' Oで表されるアルカリ土類金属酸化物（但し、M'はMg、Ca又はBaである。）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物を0.1～20重量%含み、残部がAuにより構成される。Au薄膜17中の酸化物の含有量が0.1重量%未満では主ガラス層16のガラス成分との結合力に劣り、20重量%を越えるとAuの含有量が相対的に低下し反射率が低下するようになる。Au薄膜17中の上記酸化物の好ましい含有割合は0.5～10重量%である。

【0014】

【発明の実施の形態】初めに、請求項1及び請求項3に係る反射鏡に共通する点について述べる。本発明の基体

となる窒化アルミニウム焼結体は、窒化アルミニウム単体のみからなる焼結体に限らず、窒化アルミニウムを主成分とし、各種添加物、例えばCaO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を含有する焼結体でもよい。この基体11は図1に示すように板状の基板でも、図3に示すようにバルク状でもよい。また反射面は、図1及び図3に示すように凹面でも、図示しないが、凸面でも平面でもよい。この基体上に設けられるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は、窒化アルミニウム焼結体を1×10<sup>-2</sup>atm以上の酸素分圧であってかつ1×10<sup>-3</sup>atm以下の水蒸気分圧の雰囲気において、1100～1500℃で3～0.5時間程度熱処理することにより作られる。温度を高くする程、処理時間は短くてよい。この熱処理により窒化アルミニウム焼結体の表面が酸化され、気孔率0.01～15容積%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が形成される。

【0015】本発明の主ガラス層16上に形成されたAu薄膜17はSiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、M<sub>2</sub>Oで表されるアルカリ金属酸化物（但し、MはLi、Na又はKである。）及びM' Oで表されるアルカリ土類金属酸化物（但し、M' はMg、Ca又はBaである。）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物を0.1～20重量%含み、残部がAuにより構成される。

【0016】(a) 請求項1に係る反射鏡

この反射鏡のAu薄膜を形成する前の基体上のガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層及び主ガラス層は、上記熱酸化により作られたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上にガラス粒子が溶剤に分散した懸濁液を塗布し乾燥した後焼成し、このガラスが軟化する温度で熱処理してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上部の微細孔に軟化したガラスを侵入させることにより作られる。なおガラスを侵入させるに当たり、軟化したガラスを窒化アルミニウム焼結体に到達させないことが必要である。換言すれば、窒化アルミニウム焼結体上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を残存させておくことが必要である。ガラスと焼結体との反応に起因して焼結体の界面に気泡を生じさせないためである。図1の拡大図に示すように、この反射鏡10では、焼結体からなる基体11上に、酸化により形成された、ガラスが侵入していないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12と、ガラスが侵入してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にガラスが混在したガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13と、主ガラス層16と、Au薄膜17とがこの順に形成される。ここでガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13には熱酸化により作られたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の気孔率に応じてガラスを0.01～15容積%含ませることが好ましい。

【0017】この主ガラス層16上に形成されるAu薄膜17は、Au有機化合物を含むペーストを塗布し焼成してなるAu薄膜である。このAu薄膜17に含まれる金属はAu又はその合金であって、Au又はその合金はペースト中に15～75重量%含まれることが好ましい。20～50重量%が更に好ましい。Au又はその合金の含有量が15重量%未満では連続した緻密な薄膜が

得難く、75重量%を越えると主ガラス層に対する密着力が劣るようになる。従来のAuペーストと異なり、本発明のAuペーストはAu又はその合金が粉末の状態ではなく、Au成分及び微量の他の金属成分が有機成分と化合物を形成し、液状になっているため、1μm以下の厚さの連続した薄膜も得られる特長がある。この液状のAu有機化合物に、例えばα-テレピネオール、エチルセルロース等の有機物を添加し、ペースト化する。この有機物はペーストに粘性を付与して塗工性を高めるとともに、焼成後のバインダとしての機能を有する。Au以外の他の金属成分としてはB、Pb、Bi、Al、Li、Na、K、Mg、Ca、Ba等が挙げられる。Au薄膜17は、Au有機化合物ペーストを主ガラス層16の表面にスクリーン印刷、スプレーコーティング、ディップコーティング、スピンドコーティング等の方法により塗布して乾燥した後、焼成することにより形成される。このAu薄膜17の上に更にAuめっきを施せば、反射率特性がより向上し好ましい。

【0018】またこの反射鏡は、上記熱酸化により作られたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層にガラス前駆体としてのアルコキシドもしくはゾルを含浸させ、それを焼成し、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層中にガラスを固着させることによっても作られる。この場合にはガラスが侵入していないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12を残存させる必要はなく、焼結体である基体11とガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13との接合界面に気泡を生じさせずにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12のない反射鏡10が作られる。この方法は後述する請求項3に係る反射鏡20にも同様に適用できる。

【0019】(b) 請求項3に係る反射鏡

図3の拡大図に示すこの反射鏡20は次の一の方法で作られる。先ず熱酸化により作られたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上にガラス粒子が溶剤に分散した懸濁液を反射鏡10と同程度に塗布し乾燥した後焼成することにより、上記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の微細孔に軟化したガラスを侵入させてこのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を焼結体からなる基体11側から順にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12及びガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13にする。続いてこのガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>粒子よりなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物粒子とガラス粒子が溶剤に分散した懸濁液を塗布し乾燥した後焼成することによりこのガラス粒子を軟化させて、上記酸化物粒子が分散したガラス層14を形成する。更にこの酸化物粒子分散ガラス層14上にガラス粒子が溶剤に分散した懸濁液を塗布し乾燥した後焼成することによりこのガラス粒子を軟化させて主ガラス層16を形成する。この主ガラス層16上にAu薄膜17を形成する方法は、反射鏡10の場合と同様である。

【0020】図3の拡大図に示す反射鏡20は次の別の方法でも作られる。先ず熱酸化により作られたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>粒子よりなる群より選ばれた1種又は2種以上の酸化物粒子とSiO<sub>2</sub>粒

子が溶剤に分散した懸濁液を塗布し乾燥した後焼成して酸化物粒子とSiO<sub>2</sub>粒子の複合もしくは混合層を形成する。続いてこの複合もしくは混合層上にガラス粒子が溶剤に分散した懸濁液を塗布し乾燥してガラス粒子層を形成する。最後にガラス粒子層が軟化する温度で熱処理して上記ガラス粒子層の軟化したガラスが上記複合もしくは混合層のSiO<sub>2</sub>粒子を溶解し更に上記多孔質Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層中に侵入する。これにより図3に示すように、焼結体からなる基体11上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12とガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13と酸化物粒子分散ガラス層14と主ガラス層16の4層構造が形成され、更にこの主ガラス層16上にAu薄膜17が形成される。この場合もガラス層の軟化条件を制御して軟化したガラスを窒化アルミニウム焼結体に到達させないことが必要である。換言すれば、窒化アルミニウム焼結体上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を残存させておくことが必要である。反射鏡20のガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13には熱酸化により作られたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の気孔率に応じて0.01~15容積%ガラスが含まれ、酸化物粒子分散ガラス層14にはガラスが5容積%以上100容積%未満含まれることが好ましい。また各層の厚さは、酸化物粒子分散ガラス層14が0.1~10μmの厚さに形成される以外、反射鏡10の場合と同様である。

【0021】反射鏡10及び反射鏡20の主ガラス層、酸化物粒子分散ガラス層及びガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層中のガラス成分は、PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、アルカリ土類金属、アルカリ金属等が添加された系である。このガラス層は、熱膨張係数が基体であるAlNの熱膨張係数に近いことが、これらの層の形成時にクラック等の欠陥を生じないため、好ましい。具体的にはこれらの層の熱膨張係数はAlNの熱膨張係数に近い4.4±1.0×10<sup>-6</sup>/℃であることが好ましい。またこのガラス層は、これらのガラス粉末を溶剤と混合してガラスペーストとし、このガラスペーストを熱酸化により作られたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上にスクリーン印刷、スプレーコーティング、ディップコーティング、スピニング等の方法によりコーティングして乾燥した後、焼成して形成される。更にこのガラス層はガラスペーストをプラスチックベースシートに塗布した後、このシートのペースト面を被積層面に重ねてベースシートを剥離する方法、ゾルーゲル法、スパッタリング法等により形成することもできる。

#### 【0022】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。

<実施例1>図1に示す反射鏡10を次の方法により製造した。まず凹面を有する窒化アルミニウム焼結基板を、大気中、1300℃で1時間熱処理し、焼結基板の表面に3.0μm厚の多孔質Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成した。次にこのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の上にガラス粒子が均一に溶剤に分散した懸濁液をスプレーコーティング法により塗布し、1

50℃で30分間乾燥してガラス粒子層を形成した。続いて1000℃で30分間焼成し、ガラス粒子層のガラスを軟化させた。これにより窒化アルミニウム焼結体からなる基板11の凹面上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12、ガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13及び主ガラス層16がこの順で形成された。

【0023】この主ガラス層16上に厚さ1μmのAu薄膜17を形成した。このAu薄膜17は他の金属成分としてPbとBiを含有する。即ち、Au薄膜17は、Au27重量%とPb0.1重量%とBi0.2重量%とSi0.1重量%をそれぞれ含む有機化合物と、残部がα-テレピネオール、エチルセルロース等の有機物からなるAu有機化合物ペーストをスプレーコーティング法により塗布して乾燥した後、大気中で700℃で10分間焼成することにより形成された。反射鏡10の2次曲線の焦点近傍には定格電圧200V、消費電力1000Wのハロゲンヒータ18が設置された。

【0024】<実施例2>図3に示す反射鏡20を次の方法により製造した。まず凹面を有する窒化アルミニウム焼結体を、大気中、1300℃で1時間熱処理し、焼結体の表面に3.0μm厚の多孔質Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子とSiO<sub>2</sub>粒子とをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子が34重量%、SiO<sub>2</sub>粒子が66重量%の割合で溶剤に均一に分散した懸濁液を調製した後、この懸濁液を上記多孔質Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上にスプレーコーティング法により塗布した後、300℃で1時間乾燥させ、次いで1100℃で1時間焼成することによりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子とSiO<sub>2</sub>粒子の複合もしくは混合層を形成した。次にこの複合もしくは混合層の上にガラス粒子が均一に溶剤に分散した懸濁液をスプレーコーティング法により塗布し、150℃で30分間乾燥してガラス粒子層を形成した。続いて1000℃で30分間焼成し、ガラス粒子層のガラスを軟化させた。これにより窒化アルミニウム焼結体からなる基板11の凹面上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層12、ガラス混在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層13、酸化物粒子分散ガラス層14及び主ガラス層16がこの順で形成された。この主ガラス層16上に実施例1と同様にして厚さ1μmのAu薄膜17を形成した。反射鏡20の2次曲線の焦点近傍には実施例1と同一のハロゲンヒータ（図示せず）が設置された。

【0025】<比較例1>実施例1と同一の凹面を有する窒化アルミニウム焼結基板を熱処理せずに、その基板表面に直接実施例1と同様の方法により厚さ1μmのAu薄膜を形成した。この反射鏡の2次曲線の焦点近傍には実施例1と同一のハロゲンヒータが設置された。

【0026】<比較例2>実施例1と同一の凹面を有する窒化アルミニウム焼結基板を熱処理せずに、その基板表面に直接実施例1と同一のガラス粒子が均一に溶剤に分散した懸濁液をスプレーコーティング法により塗布し、150℃で30分間乾燥してガラス粒子層を形成した。続いて1000℃で30分間焼成し、ガラス粒子層



のガラスを軟化させた。これにより窒化アルミニウム焼結体からなる基板の凹面上にガラス層を形成した。このガラス層の上に実施例1と同様の方法により厚さ $1\mu\text{m}$ のAu薄膜を形成した。この反射鏡の2次曲線の焦点近傍には実施例1と同一のハロゲンヒータが設置された。

【0027】<比較試験と評価>実施例1、実施例2、比較例1及び比較例2の反射鏡について、それぞれ赤外線反射率と耐熱性と基板に対するAu薄膜の密着性を比較試験した。その結果を表1に示す。反射率は基板上のAu薄膜に対して波長 $2.5\mu\text{m}$ の赤外線を照射した

ときの赤外線の全反射率を測定することにより求め、また耐熱性はAu薄膜を形成した基板を大気中、 $500^{\circ}\text{C}$ で100時間、エージング処理した後のAu薄膜の外観変化の有無を目視により判断した。更に基板に対するAu薄膜の密着性は上述のエージング処理の後にAu薄膜のピーリング（引き剥がし）試験を行い、その剥離箇所又は破壊箇所により判断した。

【0028】

【表1】

	基板の材質	反射率(%)	耐熱性	密着性
実施例1	AlN	98	変化なし	基板内部割れ
" 2	AlN	98	"	"
比較例1	AlN	43	微細膨れ発生	Au薄膜剥離
" 2	AlN	55	"	ガラス内部割れ

【0029】表1から明らかなように、ガラス層のない比較例1では反射率が50%未満であって、ガラス層を有するものの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層及びガラス混在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層を有しない比較例2では反射率が55%であった。これに対して、基板上に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層、ガラス混在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層及びガラス層を有する実施例1及び2では98%の高い反射率を示した。また高熱処理で比較例1及び2の反射鏡では微細な膨れが発生したのに対して、実施例1及び2ではAu薄膜に変化がなく、高い耐熱性を示すことが判った。更にピーリング試験で比較例1の反射鏡でAu薄膜が剥離し、比較例2の反射鏡ではガラス層の内部が割れたのに対して、実施例1及び2の反射鏡ではAu薄膜は剥離せずにその下層の基板自体が内部で割れを生じた。

【0030】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の反射鏡によれば、焼結体の表面粗さが大きくても、ガラス混在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層及び主ガラス層、或いはガラス混在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層、酸化物粒子分散ガラス層及び主ガラス層がこれを平坦化し、主ガラス層上に形成されたAu薄膜の表面を歪みのない鏡面とする。基体上の主ガラス層上にAu有機化合

物を含むペーストを塗布し焼成することによりAu薄膜が形成されているので、ガラス層の表面に高い密着力でAu薄膜を形成できる。また窒化アルミニウム焼結体からなる基体上に主ガラス層を介してAu薄膜が形成されるため、高い耐熱性と放熱性を有する。特に従来の反射鏡と比較して、反射率特性及び耐熱性に優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射鏡の断面図。

【図2】その斜視図。

【図3】本発明の別の反射鏡の断面図。

【符号の説明】

10、20 反射鏡

11 基体

12  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層

13 ガラス混在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層

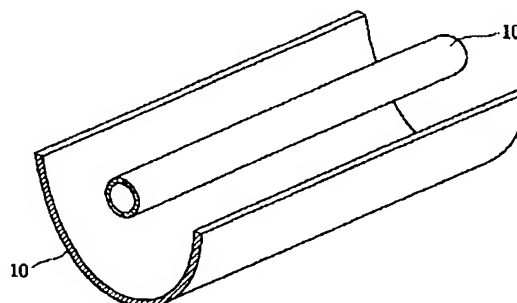
14 酸化物粒子分散ガラス層

16 主ガラス層

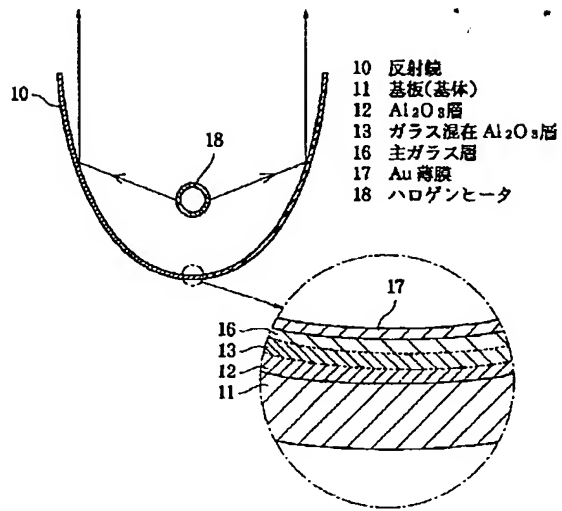
17 Au薄膜

18 ハロゲンヒータ

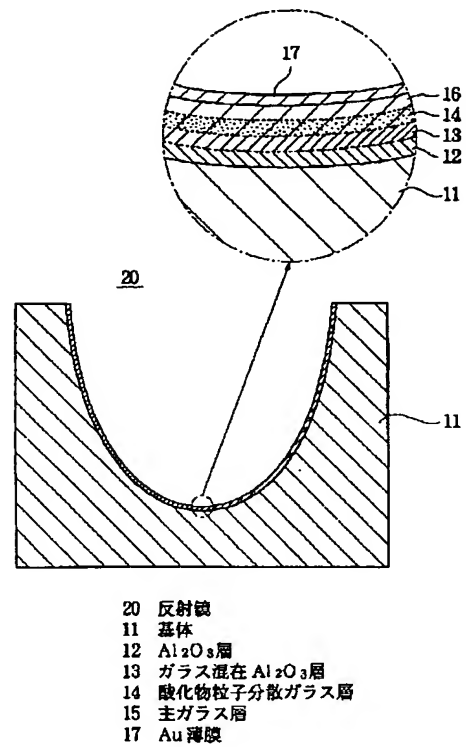
【図2】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 中林 明

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内